

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238705

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
 B29C 41/12
 B32B 7/02
 B32B 27/00
 C08G 61/08
 G02B 1/04
 G02B 1/10
 G02B 1/11
 G02B 5/02
 G02B 5/30
 // B29K 45:00
 B29L 7:00
 B29L 9:00
 C08L 65:00

(21)Application number : 2002-033961

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 12.02.2002

(72)Inventor : SEKIGUCHI MASAYUKI
 SHIBATA HIROSHI
 SAKAKURA YASUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001133206
 2001382071

Priority date : 27.04.2001
 14.12.2001

Priority country : JP

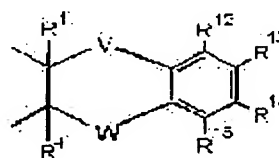
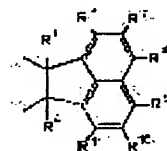
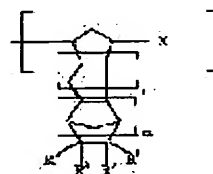
JP

(54) THERMOPLASTIC NORBORNENE RESIN OPTICAL FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an optical film having high toughness, and capable of controlling a generating phase difference and its wavelength dispersion property.

SOLUTION: 1. This optical film contains a thermoplastic norbornene resin having a photoelastic coefficient (CP) of 0-100($\times 10^{-12}$ Pa $^{-1}$) and a stress optical coefficient (CR) of 1,500-4,000($\times 10^{-12}$ Pa $^{-1}$). 2. This optical film contains the thermoplastic norbornene resin comprising a polymer containing a structural unit (a) represented by formula (1), and at least a part of the structural unit (a) contained in the polymer has a group represented by the formula (2):-(CH₂)_p-O-C(O)-R₅ as at least one of R₁-R₄, or at least a group selected from formula (3) or (4) which are formed by mutually bonding R₂ and R₃.



(4)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238705

(P2003-238705A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 2 H 0 4 2
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
27/00		27/00	A 4 F 0 7 1
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-33961(P2002-33961)

(22)出願日 平成14年2月12日(2002.2.12)

(31)優先権主張番号 特願2001-133206(P2001-133206)

(32)優先日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2001-382071(P2001-382071)

(32)優先日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72)発明者 関口 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 柴田 拓

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂系光学用フィルム

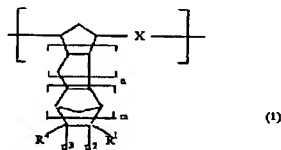
(57)【要約】

【課題】 靱性が高く、発現する位相差やその波長分散性を制御することができる光学用フィルムを提供する。

【解決手段】 1. 光弾性係数 (C_p) が $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数 (C_R) が $1500 \sim 4000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ である熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルム。

2. 下記一般式 (1) :

【化1】

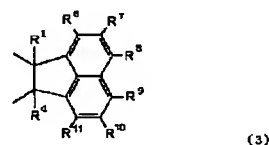


で表される構造単位 a を含む重合体からなり、該重合体に含まれる構造単位 a の少なくとも一部において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが下記一般式 (2) で表される基を有しているか、あるいは、 R^2 と R^3 とが相互に結合して形成される、下記一般式 (3) または (4) から

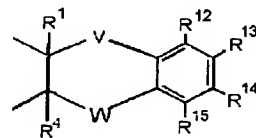
選ばれた少なくとも一つの基を有している熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルム。

【化2】 $-(CH_2)_p-O-C(O)-R^5$
(2)

【化3】



【化4】



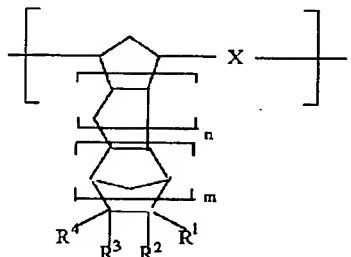
(4)

【特許請求の範囲】

【請求項1】光弾性係数 (C_p) が $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数 (C_R) が $1500 \sim 4000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ である熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルム。

【請求項2】下記一般式 (1) :

【化1】

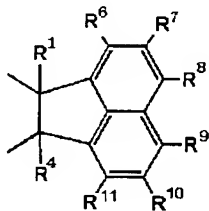


(1)

【式中、nは0又は1であり、mは0又は1以上の整数である。Xは独立に式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基又は $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$

【式中、pは1～5の整数であり R^5 は、ビフェニル基、ナフチル基 (α 又は β)、アントラセニル基若しくはこれらの基の水素原子がハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基で置換されている基を表す。】

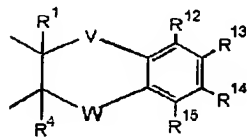
【化3】



(3)

【式中、 R^1 と R^4 は上記一般式 (1) に関して定義したとおりであり、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基；又は1価極性基を表す。】

【化4】



(4)

【式中、 R^1 と R^4 は前記のとおりであり、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基；又は1価極性基を表す。V及びWは独立に単結合又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^{16}-$ 、 $-(\text{CR}^{17}\text{R}^{18})_q-$ (式中、 $q=1 \sim 5$)、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{O}-$

* 式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ又はケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；又は極性基を表し、あるいは R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、又は R^2 と R^3 とが相互に結合して炭素環又は複素環

(これらの炭素環又は複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。) を形成してもよい。形成される炭素環又は複素環は芳香環でもよいし非芳香環でもよい。】で表される構造単位aを含む重合体からなり、該重合体に含まれる構造単位aの少なくとも一部において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも1つが下記一般式 (2) で表される基を有しているか、あるいは、 R^2 と R^3 とが相互に結合して形成される、下記一般式 (3) 又は (4) から選ばれた少なくとも一つの基を有している熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルム。

【化2】

(2)

$\text{CO}-$ からなる群から選ばれる2価の基を表わし、 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ は各々独立にそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表わす。】

【請求項3】一般式 (1) において、 $n=0$ 、 $m=1$ である構造単位aを含む重合体からなる熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする請求項2に記載の光学用フィルム。

【請求項4】請求項2又は3に記載の熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含む有機溶剤溶液をキャストする工程を含むことを特徴とする請求項2又は3の対応するいずれか1項に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項5】前記の有機溶剤として前記熱可塑性ノルボルネン樹脂の良溶媒と貧溶媒との混合溶剤を使用することを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】透過光に位相差を与えることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項7】波長550nmの透過光の位相差 $\text{Re}(550)$ と波長400nmの透過光の位相差 $\text{Re}(400)$ との比： $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ が1.5～1.0の範囲にあり、かつ前記位相差 $\text{Re}(550)$ と波長800nmの透過光の位相差 $\text{Re}(800)$ の比： $\text{Re}(800)/\text{Re}(550)$ が1.0～0.5の範囲にあることを特徴とする請求項6に記載の光学用フィルム。

【請求項8】光学フィルムの面内にある屈折率が最大となる方向をx軸とし、前記面内にありx軸と直交する方向をy軸とし、その面に垂直な厚さの方向をz軸としたときの屈折率楕円体において、それぞれの屈折率を N_x 、 N_y 及び N_z で表したとき、式： $(N_x + N_y)/2 - N_z$ により表される屈折率の異方性の程度が、±

0.1以内であることを特徴とする請求項6に記載の光学用フィルム。

【請求項9】請求項6に記載の光学用フィルムが2枚以上積層されたフィルムであって、下式：

$$Re(\lambda)/\lambda$$

〔ここで、 λ は当該フィルムの透過光の波長を表わし、 $Re(\lambda)$ は波長 λ における位相差を表す。〕で表される値のバラツキが、波長400～800nmのすべての範囲において平均値±20%の範囲内にあることを特徴とする光学用フィルム。

【請求項10】少なくとも片面に光拡散機能を有することを特徴とする請求項1～3又は請求項6～9のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項11】少なくとも片面に透明導電性層を有することを特徴とする請求項1～3又は請求項6～10のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項12】少なくとも片面に反射防止層を有することを特徴とする請求項1～3又は請求項6～11のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項13】請求項1～3又は請求項6～12のいずれか1項に記載の光学用フィルムからなることを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項14】請求項1～3又は請求項6～13のいずれか1項に記載の光学用フィルムを有することを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の熱可塑性ノルボルネン系樹脂を主成分とした光学用フィルムに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、透過光に位相差を与える機能を、延伸加工することで容易に得られ、かつ、得られた透過光に位相差を与える機能の耐久安定性に優れているばかりでなく、他材料との密着性や接着性が良好で、高透明であり、耐熱性にも優れた光学用フィルムに関する。また、本発明は、位相差、光拡散機能、透明導電性、反射防止機能等の機能を有する光学用フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から光学用フィルムとして使用されているポリカーボネートあるいはポリエステルフィルムは、透過光に位相差を与える機能を付与しようとする場合、延伸により容易にその機能を得ることができ、また、透過光に位相差を与える機能が用途によっては不十分ということも殆どないが、屈折率の異方性が大きすぎるため、すなわち、光弾性係数(C_p)や応力光学係数(C_σ)の値が大きすぎるため、微小な応力変化により透過光に位相差を与える機能が大きく変化してしまうため、係る機能の信頼性や耐久安定性に問題がある。また、トリアセチルアセテートのフィルムの場合、屈折率の異方性は小さいものの、耐熱性や吸水変形等の問題

がある。

【0003】環状ポリオレフィン系樹脂は、主鎖構造の剛直性に起因してガラス転移温度が高く、主鎖構造に嵩高い基が存在するために非晶性で光線透過率が高く、しかも屈折率の異方性が小さいことによる低複屈折性を示すなどの特長を有しており、耐熱性、透明性、光学特性に優れた透明熱可塑性樹脂として注目されている。このような環状ポリオレフィン系樹脂としては、例えば特開平1-132625号公報、特開平1-132626号公報、特開昭63-218726号公報、特開平2-133413号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報等に記載されている。

【0004】そして、近年、上記の特徴を利用して、例えば光学用フィルム、光ディスク、光学レンズ、光ファイバーなどの光学材料、光半導体封止などの封止材料などの分野において、環状ポリオレフィン系樹脂を応用することが検討されている。すなわち、上記従来の光学用フィルムの問題点を改善すべく、環状ポリオレフィン系樹脂からなるフィルムが光学用の各種フィルムとして提案されている。例えば、特開平4-245202号公報、特開平4-36120号公報、特開平5-2108号公報、及び特開平5-64865号公報には、環状ポリオレフィン系樹脂のフィルムからなる位相差板が記載されている。また、特開平5-212828号公報、特開平6-51117号公報や特開平7-77608号公報には、環状ポリオレフィン系樹脂のフィルムを偏光板の保護フィルムに使用することが記載されている。さらに、特開平5-61026号公報には、環状ポリオレフィン系樹脂のフィルムからなる液晶表示素子用基板が記載されている。

【0005】これらの公報には、環状ポリオレフィン系樹脂は吸水率が容易に0.05%以下のものが得られこの低吸水性が特徴であり必要と記載されている。しかしながら、このような低吸水性の環状ポリオレフィン系樹脂のフィルムを、例えば、位相差板や液晶表示素子用基板として用いる場合、ハードコート、反射防止膜や透明導電層の密着性、あるいは、偏光板やガラスとの接着性に問題が生じることがある。また、偏光板の保護フィルムとして用いる場合、上記の問題に加えて、偏光子との貼合に通常使用される水系接着剤の水が乾燥し難いという問題も生じる。

【0006】一方、環状ポリオレフィン系樹脂は広い範囲の構成からなり、すべてが吸水率0.05%以下になるとは限らない。吸水率を0.05%以下にするためには、環状ポリオレフィン系樹脂は炭素原子と水素原子のみからなるポリオレフィン構造かハロゲンを含む構造であることが必要である。そこで、上記低吸水性に由来する問題を解決するために、極性基を分子内に導入した熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含む光学用フィルムが特開平7-287122号公報や特開平7-28712

3号公報などに記載されている。これらに記載された光学用フィルムは高透明性、透過光の低位相差、さらに延伸配向させたときに透過光に均一で安定した位相差を与える機能等の光学特性において優れ、耐熱性、他材料との密着性や接着性等が良好で、しかも吸水変形が小さいものである。

【0007】しかしながら、これら従来の環状ポリオレフィン系樹脂は屈折率の異方性が小さすぎるため、すなわち、光弾性係数 (C_p) や応力光学係数 (C_R) の値が小さすぎるため、例えば、係る環状ポリオレフィン系樹脂を含む光学用フィルムに透過光に位相差を与える機能を付与しようとする、当該フィルムを延伸配向する条件が制限されるとともに、延伸配向により得られる透過光に位相差を与える機能が不十分、すなわち、高位相差の透過光が得られにくい、用途によっては不十分な場合がある。

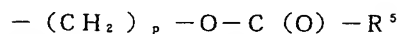
【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、従来の環状ポリオレフィン系樹脂からなるフィルムの優れた諸特性、すなわち、高透明であり延伸配向させたときに透過光に均一で安定した位相差を与える機能を示し、また、耐熱性や他材料との密着性・接着性等が良好で、しかも吸水変形が小さいという特性を維持しつつ、適度の屈折率の異方性を有するため、延伸配向が容易でかつ延伸配向により高位相差の透過光が得られる環状ポリオレフィン（熱可塑性ノルボルネン）系樹脂を主成分とする光学用フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一に、光弾性係数 (C_p) が $0 \sim 100 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数 (C_R) が $1500 \sim 4000 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ である熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルムを提供する。

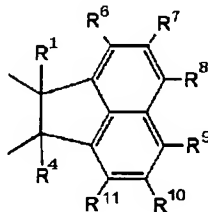
*



【式中、 p は1～5の整数であり R^5 は、ビフェニル基、ナフチル基 (α 又は β)、アントラセニル基若しくはこれらの基の水素原子がハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基で置換されている基を表す。】

【0013】

【化7】



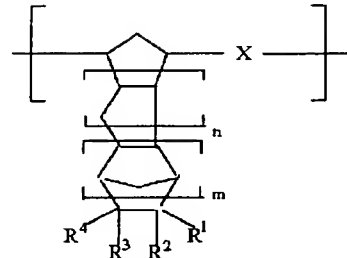
(3)

【式中、 R^1 と R^4 は上記一般式 (1) に関して定義したとおりであり、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ は各々独立に水素原子；※50

* 【0010】また、本発明は、第二に、下記一般式 (1)：

【0011】

【化5】



(1)

【式中、 n は0又は1であり、 m は0又は1以上の整数である。 X は独立に式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基又は式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ又はケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；又は極性基を表し、あるいは R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、又は R^2 と R^3 とが相互に結合して炭素環又は複素環

(これらの炭素環又は複素環は単環構造でもよいし、他の環が縮合して多環構造を形成してもよい。) を形成してもよい。形成される炭素環又は複素環は芳香環でもよいし非芳香環でもよい。】で表される構造単位 a を含む重合体からなり、該重合体に含まれる構造単位 a の少なくとも一部において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも1つが下記一般式 (2) で表される基を有しているか、あるいは、 R^2 と R^3 とが相互に結合して形成される、下記一般式 (3) 又は (4) から選ばれた少なくとも一つの基を有している熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルム：

【0012】

【化6】

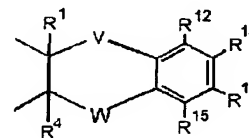
(2)

※ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基；又は1価極性基を表す。】

40

【0014】

【化8】



(4)

【式中、 R^1 と R^4 は前記のとおりであり、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は各々独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ若しくはケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～10の1価炭化水

素基；又は1価極性基を表す。V及びWは独立に単結合又は-O-、-CO-、-NR¹⁶-、-(CR¹⁷R¹⁸)_q-（式中、q=1~5）、-COO-及び-O-CO-からなる群から選ばれる2価の基を表わし、R¹⁶~R¹⁸は各々独立にそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表わす。]を提供する。

【0015】本発明は、更に、上記熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含む有機溶剤溶液をキャストする工程を含むことを特徴とする直上記光学用フィルムの製造方法を提供する。

【0016】本発明は、更に、透過光に位相差を与えることを特徴とする上記光学用フィルムを提供する。本発明は、更に、少なくとも片面に光拡散機能を有することを特徴とする上記光学用フィルムを提供する。本発明は、更に、少なくとも片面に透明導電性層を有することを特徴とする上記光学用フィルムを提供する。本発明は、更に、少なくとも片面に反射防止層を有することを特徴とする上記光学用フィルムを提供する。本発明は、更に、上記光学用フィルムからなることを特徴とする偏光板保護フィルムを提供する。本発明は、更に、上記光学用フィルムを有することを特徴とする偏光板を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】—第1の発明—

〔光学用フィルム(1)〕本発明に係る光弾性係数(C_p)が0~100(×10⁻¹²Pa⁻¹)であり、かつ応力光学係数(C_R)が1500~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)である熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含むことを特徴とする光学用フィルムにおいて、前記特定の熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、本発明の光学用フィルムに70重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上含まれていることが必要である。前記特定の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の含有量が70重量%以下の場合には、本発明の効果が得られない場合、例えば、延伸配向により得られる透過光に位相差を与える機能が不十分である場合が生じることがある。

【0018】ここで、光弾性係数(C_p)及び応力光学係数(C_R)について説明する。これらの係数は、種々の文献(Polymer Journal: Vol. 27, No. 9, pp 943-950 (1995)、「日本レオロジー学会誌」: Vol. 19, No. 2, pp 93-97(1991)、「光弾性実験法」: 日刊工業新聞社, 昭和50年第7版)に記載されているが、その意味するところは、前者がポリマーのガラス状態における応力による透過光への位相差付与の程度を表すのに対し、後者は流動状態における応力による透過光への位相差付与の程度を表すものである。

【0019】すなわち、光弾性係数(C_p)が大きい場

合は、ポリマーをガラス状態で使用した際に外部応力又は自らの凍結した歪み等に起因する内部応力により、透過光の位相差が敏感に変化することを意味し、例えば、光学用フィルムを偏光板やガラス板に貼り合わせて使用した際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化等にもなる材料の収縮により発生する微小な応力によって、透過光の位相差が変化しやすいことを意味する。一方、応力光学係数(C_R)が大きい場合は、透過光への位相差付与機能を光学用フィルムに与える際に、少ない延伸倍率で所望の位相差付与機能を与えることが可能になったり、透過光に高位相差を与えるフィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数(C_R)が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できる。

【0020】以上のような見地から、光弾性係数(C_p)が0~100(×10⁻¹²Pa⁻¹)、好ましくは0~80(×10⁻¹²Pa⁻¹)、さらに好ましくは0~50(×10⁻¹²Pa⁻¹)、特に好ましくは0~30(×10⁻¹²Pa⁻¹)、最も好ましくは0~20(×10⁻¹²Pa⁻¹)であり、かつ、応力光学係数(C_R)が1500~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)、好ましくは1700~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)、さらに好ましくは1900~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)、特に好ましくは2100~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)、最も好ましくは2300~4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)である熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、本発明の光学用フィルムに含まれている必要がある。

【0021】すなわち、光弾性係数が100(×10⁻¹²Pa⁻¹)を超えた場合には光学用フィルムを偏光板やガラス等に貼り合わせた後に使用する際、環境変化等によって透過光の位相差が変化し、色ムラ等を発生する場合があります。一方、応力光学係数(C_R)が1500(×10⁻¹²Pa⁻¹)未満であると、延伸配向により得られる透過光に位相差を与える機能に制限が生じる場合があります。また、4000(×10⁻¹²Pa⁻¹)を超えると、延伸配向した光学用フィルムを透過した光の位相差が、面内でムラを発生しやすくなる場合があります。好ましくはない。

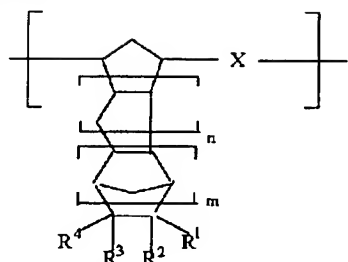
【0022】—第2の発明—

〔光学用フィルム(2)〕

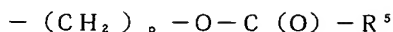
＜熱可塑性ノルボルネン系樹脂＞本発明の光学用フィルム(2)に用いられる重合体、即ち、熱可塑性ノルボルネン系樹脂(以下、「本発明の樹脂」ということがある。)は、下記一般式(2)~(4)から選ばれた少なくとも一つの基を有する下記一般式(1)で表わされる構造単位aを必須の構造単位(以下、「必須構造単位」という。)として含むものであるが、さらに必要に応じて他の構造単位を含むことは任意である。

【0023】

【化9】

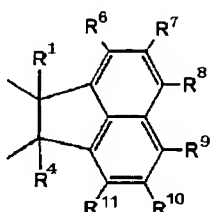


(1)

[式中、p及びR⁵は、前記のとおりである。]

【0025】

【化11】

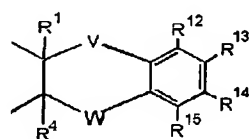


(3)

[式中、R¹、R⁴及びR⁶～R¹¹は、前記のとおりである。]

【0026】

【化12】



(4)

[式中、R¹、R⁴、R¹²～R¹⁵、V及びWは、前記のとおりである。]

ここで、一般式(1)～(4)において、R¹～R⁴は、水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウ又はケイ素を含む連結基を有していてもよい置換又は非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；又は極性基を表すが、これらの原子及び基について説明する。

【0027】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0028】また、上記の置換又は非置換の炭化水素基は直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基(linkage)を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば炭素原子数1～10の2価の炭化水素基(例

* * [式中、n、m、X及びR¹～R⁴は、前記のとおりである。]

【0024】

【化10】

(2)

例えば、 $-(CH_2)_m-$ (式中、mは1～10の整数)で表されるアルキレン基；酸素、窒素、イオウ又はケイ素を含む連結基(例えば、カルボニル基($-CO-$)、カルボニルオキシ基($-COO-$)、オキシカルボニル基($-OCO-$)、スルホン基($-SO_2-$)、エーテル結合($-O-$)、チオエーテル結合($-S-$)、イミノ基($-NH-$)、アミド結合($-NHCO-$ 、 $-CONH-$)、シロキサン結合($-OSi(R)_2-$ (式中、Rはメチル、エチル等のアルキル基))等が挙げられ、これらの複数をを含む連結基であってもよい。

20

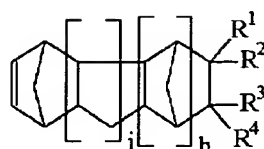
【0029】極性基としては、例えば、水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド環含有基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル含有基、及びカルボキシ基などあげられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；アシルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基が挙げられ、アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

【0030】該重合体は、下記一般式(5)、(6)及び(7)で表される単量体から選ばれた少なくとも1種以上の単量体(以下、一般式(5)で表される単量体を「特定単量体A」、一般式(6)で表される単量体を「特定単量体B」、一般式(7)で表される単量体を「特定単量体C」という。)を含む単量体混合物を重合して得られる。

50

【0036】

【化 1 6】



(8)

〔式中、 h 、 i 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は一般式 (1) 及び (5) に関して定義のとおりである。ただし、一般式 (5) ~ (7) で表される単量体を除く。〕

【0037】本発明の樹脂のより具体的な例としては、下記①～③に示す重合体を挙げることができる。

① 特定単量体 A、B 及び C から選ばれた少なくとも 1 種の単量体の開環重合体。

② 特定単量体 A、B 及び C から選ばれた少なくとも 1 種の単量体と特定単量体 D との開環共重合体。

③ 特定単量体 A、B 及び C から選ばれた少なくとも 1 種の単量体と特定単量体 D を除く共重合性単量体との開環共重合体、あるいは、特定単量体 A、B 及び C から選ばれた少なくとも 1 種の単量体と特定単量体 D 及び特定単量体 D を除く共重合性単量体との開環共重合体。

④ ①、②及び③の開環重合体又は開環共重合体の水素添加物。



〔式中、 R^1 、 R^4 及び $R^6 \sim R^{11}$ は上記一般式
(2) に関して定義したとおりである。また、 j は 0 又は
正の整数、 k は 0 又は 1 である。ただし、 j が 0 のと
きは k も 0 である。〕

20

【0038】特定単量体A、特定単量体B、特定単量体C及び特定単量体Dについてより具体的に説明するが、いずれも、下記のものに限定されるものではない。

【0039】<特定単量体A>5-（4-ビフェニルカルボニルオキシメチル）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-（4-ビフェニルカルボニルオキシエチ

ル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
(4-ビフェニルカルボニルオキシプロピル) ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-
(4-ビフェニルカルボニルオキシメチル) ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-ビフェニル
カルボニルオキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
プト-2-エン、5- (2-ビフェニルカルボニルオキ
シエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5- (2-ビフェニルカルボニルオキシメ
チル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
(3-ビフェニルカルボニルオキシメチル) ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (3-ビフェニル
カルボニルオキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
プト-2-エン、5- (1-ナフチルカルボニルオキシ
メチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
(1-ナフチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-
(1-ナフチルカルボニルオキシメチル) ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-ナフチル
カルボニルオキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
プト-2-エン、5- (2-ナフチルカルボニルオキシエ



[式中、 R^1 、 R^4 、 $R^{1 \cdot 2} \sim R^{1 \cdot 5}$ 、 V 及び W は上記一般式(3)に関して定義したとおりである。 s は0又は正の整数、 t は0又は1である。ただし、 s が0のときは t も0である。]

【００３４】必須構造単位の含有量は、本発明の樹脂中に１００～５重量％、好ましくは１００～１０重量％、さらに好ましくは１００～２０重量％である。必須構造単位の含有量が５重量％以下の場合、所望の位相差を有する透過光を与える光学用フィルムを得るための延伸配向が困難になることがある。

【0035】本発明の樹脂中には、上記必須構造単位以外の構造単位を含むことができる。かかる構造単位としては、例えば、一般式（１）で表される構造単位 a であって必須構造単位を除くものが挙げられる。このような構造単位 a は、下記一般式（８）で表される単量体（以下、「特定単量体 D 」という。）を特定単量体 A 、 B 及び C から選ばれた少なくとも１種と共重合することで得られる。

50

13

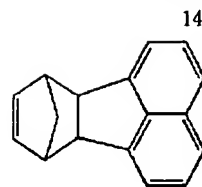
チル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2-ナフチルカルボニルオキシメチル) メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(9-アントラセニルカルボニルオキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(9-アントラセニルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(9-アントラセニルカルボニルオキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-(4-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(4-ビフェニルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-メチル-8-(4-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(2-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-メチル-8-(2-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(3-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-メチル-8-(3-ビフェニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(1-ナフチルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-メチル-8-(1-ナフチルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(2-ナフチルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-メチル-8-(2-ナフチルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、8-(9-アントラセニルカルボニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセンなどを挙げることもよい。

【0040】<特定単量体B>下記式(a)で表される、1, 2-(2H, 3H-[1, 3]エピシクロペンタ)-1, 2-ジヒドロアセナフチレン、

【0041】

【化17】

*

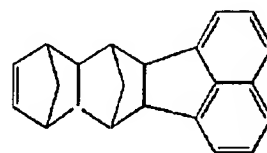


式(a)

*下記式(b)で表される、1, 2-(2H, 3H-[1, 3]エピシクロペンタ)-1, 2-ジヒドロアセナフチレンとシクロペンタジエンのディールス・アルダー付加体、

10 【0042】

【化18】



式(b)

又は、これらの芳香環の水素原子がハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基で置換された置換体などを挙げることができる。これらは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0043】<特定単量体C>1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 10, 10a-ヘキサヒドロフェナントレン、11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³·⁶, 0²·⁷, 0⁹·¹³] -4-ペンタデセン、11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 6. 1. 1³·⁶, 0²·⁷, 0⁹·¹⁴] -4-ヘキサデセン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロジベンゾフラン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 10a-テトラヒドロアントラキノ、などが挙げられる。これらは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0044】<特定単量体D>ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1²·⁵, 1⁷·¹⁰] -3-ドデセン、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (α, β の両タイプとも可)、5-フルオロビシクロ [2. 2.

50

1] ヘプト-2-エン、5-フルオロメチルビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメ
 チルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ペン
 タフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
 -エン、5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘ
 プト-2-エン、5, 6-ジフルオロビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5-ビス (トリフルオ
 ロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-トリフル 10
 オロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5, 5, 6-トリス (フルオロメチル)
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5,
 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオ
 ロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチ
 ル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6
 -ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビ 20
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-
 トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロ-5-ペンタ
 フルオロエチル-6, 6-ビス (トリフルオロメチル)
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ
 フルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6
 -トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-エン、5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシ
 クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジクロ
 ロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ 30
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフ
 ルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロ-6
 -ヘプタフルオロプロボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘ
 プト-2-エン、4- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
 -5-エン-2-イル) フェニルスルホニルベンゼン
 1、2- (2H, 3H- [1, 3] エピシクロペンタ)
 -1, 2-ジヒドロアセナフチレン
 トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] -8-デセン、テト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセ 40
 ン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0
 9.13] -4-ペンタデセン、ペンタシクロ [7. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ペンタデセン、ト
 リシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}] -3-ウンデセン、8
 -メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1
 2.5. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-エトキシカルボニ
 ルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ド
 デセン、8-n-プロボキシカルボニルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 イソプロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 50

1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-n-ブトキシカ
 ルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]
 -3-ドデセン、8-フェノキシカルボニルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8
 -メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル
 -8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n
 -プロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1
 2.5. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-イソ
 プロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.
 5</sup>. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-n-ブ
 トキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-フェノキシ
 カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、ペンタシクロ [8. 4. 0.
 1^{2.5}. 1^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン、ヘプタ
 シクロ [8. 7. 0. 1^{3.6}. 1^{10.17}. 1^{12.15}. 0
 2.7. 0^{11.16}] -4-エイコセン、ヘプタシクロ
 [8. 8. 0. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}.
 0^{12.17}] -5-ヘンエイコセン、8-エチリデンテト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセ
 ン、8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}.
 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデ
 セン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1
 2.5. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-フルオロメチルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデ
 セン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-トリフルオ
 ロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]
 -3-ドデセン、8-ペンタフルオロエチルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、
 8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1
 2.5. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ジフルオロテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデ
 セン、8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、
 8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-
 メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9
 -トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1
 7.10] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリス (トリフル
 オロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1
 7.10] -3-ドデセン、8, 8, 9, 9-テトラフルオ
 ロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ド
 デセン、8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフルオロ
 メチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}]
 -3-ドデセン、8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス

(トリフルオロメチル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ*iso*-プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8- (2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセン、8-メチル-8- (2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセンなどを挙げることができる。

【0045】これらは、特定単量体A、特定単量体B及び特定単量体Cから選ばれた少なくとも1種の単量体と組み合わせて、1種以上を使用することができる。これらのうち、一般式(8)において、 $h=1$ 、 $i=0$ である特定単量体Dは、得られる重合体の耐熱性と靱性のバランスの点で好ましい。すなわち、 h が2以上若しくは i が1以上の特定単量体Dを用いると、得られる重合体のガラス転移温度(T_g)が高くなり耐熱性が向上する傾向があり、好ましい場合もあるが、靱性が低下する傾向があり、フィルムとした時に加工あるいは使用時に割れたり破断したりしやすくなる問題が生じる場合がある。また、分子内に少なくとも1つ極性基を有する特定単量体Dを使用することが好ましい。すなわち、上記一般式(8)中、 $R^1 \sim R^4$ のうち任意の3つが水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基であり、残りの1つが炭化水素基以外の極性基であるものが、他素材との密着性・接着性を高めるので好ましい。

【0046】さらに、該極性基が一般式(9)：
 $-(CH_2)_zCOOR^{1*}$ (9)

〔ここで、 z は通常0~5であり、好ましくは0~2であり、より好ましくは0である。 R^{1*} は一価の有機基である。〕で表される極性基である特定単量体Dは、得られる重合体のガラス転移温度と吸水性を制御しやすい点で好ましい。一般式(9)において R^{1*} で表される

一価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基等のアリール基；他にもジフェニルスルホン、テトラヒドロフルオレン等のフルオレン類等の芳香環やフラン環、イミド環等の複素環を有する一価の基等が挙げられる。また、一般式(9)において、 z は上述のように通常0~5であるが、 z の値が小さいものほど得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、特に z が0である特定単量体Dは、その合成が容易である点で好ましい。

【0047】さらに、上記一般式(8)において、一般式(9)で表される極性基が結合した炭素原子にアルキル基が結合していることが、得られる重合体の耐熱性と吸水性のバランスを図る上で好ましい。当該アルキル基の炭素数は1~5であることが好ましく、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1である。上記特定単量体Dの具体例の中から挙げるならば、特に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}〕-3-ードデセンが、ガラス転移温度を高め、吸水による変形等の悪影響を殆ど受けずかつ他材料との密着性や接着性が良好となる程度の吸水性を維持できるので好ましい。

【0048】重合体中の極性基の含有量は、所望する機能等により決定されるものであり特に限定はされないが、全構造単位中に極性基を有する構造単位aが、通常1モル%以上、好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上含まれる。全ての構造単位が極性基を有していてもよい。構造単位aへの極性基の導入は、上記極性基を有する特定単量体Dを共重合して行ってもよいし、一般式(5)の $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが極性基である特定単量体A、一般式(6)あるいは一般式(7)の R^1 若しくは R^4 の少なくとも1つが極性基である特定単量体Bあるいは特定単量体Cを共重合して行ってもよい。

【0049】〈他の共重合性単量体〉特定単量体A、特定単量体B及び特定単量体Cから選ばれた少なくとも1種の単量体と、あるいはさらに必要に応じて使用される特定単量体Dと、共重合させることができる他の共重合性単量体としては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕-3-ードデセン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素原子数としては、4~20が好ましく、さらに好ましくは5~12である。さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖にオレフィン性不飽和結合を有する不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下で、特定単量体A、特定単量体B及び特定単量体Cから選ばれた少なくとも1種の単量体を重合してもよい。また、この際に、

必要に応じて特定単量体Dあるいは他の共重合性単量体とを重合させてもよい。そして、この場合に得られる重合体は、耐衝撃性の優れた樹脂の原料として有用である。

【0050】〈重合条件〉特定単量体A、特定単量体B及び特定単量体Cから選ばれた少なくとも1種の単量体、さらに必要に応じて使用される特定単量体Dあるいはその他の共重合性単量体の開環重合反応のその他の条件を説明する。

・触媒：該開環重合反応はメタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a) W、Mo及びReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表ⅠA族元素（例えばLi、Na、Kなど）、ⅡA族元素（例えばMg、Caなど）、ⅢB族元素（例えばZn、Cd、Hgなど）、ⅣB族元素（例えばB、Alなど）、ⅤA族元素（例えばTi、Zrなど）あるいはⅥB族元素（例えばSi、Sn、Pbなど）の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)が添加されたものであってもよい。

【0051】(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 $WC l_6$ 、 $MoC l_5$ 、 $ReOC l_3$ 、など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、 LiH など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に記載の化合物を使用することができる。

【0052】メタセシス触媒の使用量としては、上記

(a) 成分と特定単量体A~D（以下、特定単量体A~Dを総称する場合は、単に「特定単量体」という。）とのモル比で、(a) 成分：特定単量体が、通常1：500~1：50000となる範囲、好ましくは1：1000~1：10000となる範囲とされる。(a) 成分と

(b) 成分との割合は、金属原子比で「(a)：

(b)」が1：1~1：50、好ましくは1：2~1：30の範囲とされる。(a) 成分と(c) 成分との割合は、モル比で「(c)：(a)」が0.005：1~15：1、好ましくは0.05：1~7：1の範囲とされる。

【0053】・分子量調節剤：重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系

に共存させることにより調節することが好ましい。好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類及びスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005~0.6モル、好ましくは0.02~0.5モルとされる。

【0054】・開環重合反应用溶媒：重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができる。これらは単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。これらの中でも、上記芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、溶媒：特定単量体（重量比）が、通常1：1~10：1となる量とされ、好ましくは1：1~5：1となる量とされる。

【0055】・重合体の水素添加：以上のようにして得られる重合体は、そのまま本発明の樹脂として使用することもできるが、残留するオレフィン性不飽和結合を水素添加して使用することが好ましい。水素添加反応は、通常の方法、すなわち、重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行われる。

【0056】水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒及び均一系触媒が公知である。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属類を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス

(トリフェニルホスフィン) ロジウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。これらの水素添加触媒は、重合体：水素添加触媒（重量比）が、 $1:1 \times 10^{-6} \sim 1:2$ となる割合で使用される。

【0057】水素添加することにより得られる水素添加重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、フィルム製膜時及び、延伸加工時や製品としての使用時の加熱によってはその特性が劣化しにくくなる。オレフィン性不飽和結合の水素添加率は、通常50%以上、好ましく70%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは98%以上である。

【0058】なお、特定単量体A、特定単量体B若しくは特定単量体Cに由来する構造単位a中の芳香環は、上記水素添加反応によっても実質的に水素添加されないことが必要である。こうした水素添加反応は、上記通常のオレフィン性化合物の水素添加反応の条件を用いれば実施可能であるが、水素ガス圧や反応温度を上記範囲の中で低めに設定する、あるいは、水素添加触媒の種類や添加量を調整する等条件調整をする必要がある場合もある。また、特定単量体D若しくはその他の共重合性単量体が芳香環を含む置換基を有し係る単量体に由来する構造単位が芳香環を含む場合も、水素添加によって芳香環の不飽和結合が実質的に水素添加されない条件を選択することが望ましい。

【0059】〈熱可塑性ノルボルネン系樹脂の特性〉本発明の樹脂の30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度 (η_{inh}) は、 $0.2 \sim 5 \text{ dl/g}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.3 \sim 4 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ dl/g}$ である。 5 dl/g をこえると、溶液粘度が高くなりすぎ、加工性が悪化し好ましくなく、 0.2 dl/g 未満であるとフィルム強度が低下する。本発明の樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) が、通常は $8,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 500,000$ 、さらに好ましくは $20,000 \sim 100,000$ 、特に好ましくは $30,000 \sim 100,000$ 、また、重量平均分子量 (Mw) は、通常は $20,000 \sim 3,000,000$ 、好ましくは $30,000 \sim 1,000,000$ 、さらに好ましくは $40,000 \sim 500,000$ 、特に好ましくは $40,000 \sim 300,000$ の範囲である。Mw、Mnが上記範囲より大きい場合、溶液粘度が高くなりすぎて加工性が悪化することがあり、上記範囲より小さい場合、フィルムの強度が低下することがある。また、分子量分布は、上記のMw/Mnが通常 $1.5 \sim 10$ 、好ましくは $2 \sim 8$ 、さら

に好ましくは $2.5 \sim 5$ 、特に好ましくは $2.5 \sim 4.5$ である。Mw/Mnが上記範囲より大きい場合、低分子量の成分が多くなりすぎ、フィルムを製造した場合にフィルムの表面に係る低分子量成分がブリードしてべとつきが発生することがある。一方、上記範囲より小さい場合、フィルムの強度、特に靱性が低下することがある。

【0060】本発明の樹脂のガラス転移温度 (Tg) は、通常は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 250^\circ\text{C}$ である。Tgが 80°C 未満の場合、熱変形温度が低くなり、得られるフィルムの耐熱性に問題が生じる場合がある。一方、Tgが 350°C 以上の場合、得られるフィルムを延伸加工等加熱して加工する場合の加工温度が高くなりすぎて、フィルムが熱劣化する問題が生じる場合がある。

【0061】本発明の樹脂の23℃における飽和吸水率は、通常は $0.05 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 0.7$ 重量%、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.5$ 重量%である。飽和吸水率がこの範囲内であると、各種光学特性、例えば透明性、位相差や位相差の均一性あるいは寸防精度が、高温多湿のような条件下でも維持され、他材料との密着性や接着性に優れるため使用途中で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤等の添加物との相溶性も良好であるため、添加の自由度が大きくなる。飽和吸水率が 0.05 重量%未満であると、他材料との密着性や接着性が乏しくなり使用中に剥離を生じやすくなる。また、酸化防止剤等の添加物の配合に制限が生じる。一方 1 重量%を超えると、吸水により光学特性の変化や寸法変化を起こしやすくなる。なお、上記の飽和吸水率はASTMD570に準拠し、23℃水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求められた値である。

【0062】本発明の樹脂のSP値（溶解度パラメーター）は、好ましくは $10 \sim 30$ ($\text{MPa}^{1/2}$)、さらに好ましくは $12 \sim 25$ ($\text{MPa}^{1/2}$)、特に好ましくは $15 \sim 20$ ($\text{MPa}^{1/2}$)である。SP値を本範囲にすることで、一般的な汎用溶剤に良好に溶解できるとともにフィルム製造時に安定して製造でき、得られるフィルムの特性も均一でさらに良好な接着性や、基板との密着性を得ることもでき、適度な吸水率をコントロールすることが可能となる。

【0063】〈添加物〉本発明の樹脂には、透明性・耐熱性を損なわない範囲で公知の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴム質重合体、有機微粒子、無機微粒子などを配合しても良い。また、本発明の樹脂には、酸化防止剤等の添加剤などを添加しても良く、かかる酸化防止剤等の添加剤としては、例えば次の化合物が挙げられる。

・酸化防止剤：2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキ

ス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ステアリル-β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジエチルフェニルメタン、3,9-ビス

[1,1-ジメチル-2-(β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]、2,4,8,10-テトラオキスピロ

[5,5]ウンデカン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト；

・紫外線吸収剤：2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

これらの酸化防止剤等の添加量は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、通常、0.01～3重量部、好ましくは0.05～2重量部である。さらに、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

【0064】＜製膜方法＞本発明の光学用フィルムは、本発明の樹脂を溶融成形法あるいは溶液流延法（溶剤キャスト法）などによりフィルム若しくはシートとすることができる。このうち、膜厚の均一性及び表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。溶剤キャスト法としては例えば、本発明の樹脂を溶媒に溶解又は分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐか又は塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

【0065】熱可塑性ノルボルネン系樹脂を溶媒に溶解又は分散させる際には、該樹脂の濃度を、通常は0.1～90重量%、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは10～35重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる、また、溶媒蒸発にともなう発泡等によりフィルムの表面平滑性が得にくくなる等の問題が生じる。一方、上記を超えた濃度にするると溶液粘度が高くなりすぎて得られる光学用フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなるために好ましくない。また、室温での上記溶液の粘度は、通常は1～1,000,000(mPa・s)、好ましくは10～100,000(mPa・s)、さらに好ましくは100～50,000(mPa・s)、特に好ましくは1,000～40,000(mPa・s)である。

【0066】使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。

【0067】また、上記以外でも、SP値（溶解度パラメーター）が通常10～30(MPa^{1/2})、好ましくは10～25(MPa^{1/2})、さらに好ましくは15～25(MPa^{1/2})、特に好ましくは15～20(MPa^{1/2})の範囲の溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好な光学用フィルムを得ることができる。上記溶媒は単独であるいは2種以上併用して使用することができる。溶媒を2種以上併用する場合には、混合物としてのSP値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合物としてのSP値の値は、その重量比から求めることができ、例えば二種の混合物の場合は、各溶媒の重量分率をW1、W2、また、SP値をSP1、SP2とすると混合溶媒のSP値は下記式：

$$SP値 = W1 \cdot SP1 + W2 \cdot SP2$$

により計算した値として求めることができる。

【0068】上記の混合溶媒を使用する際、本発明の樹脂の良溶媒と貧溶媒を組み合わせると、光拡散機能をもつ光学用フィルムを得ることができる。具体的には、樹脂、良溶媒及び貧溶媒のSP値をそれぞれ〔SP値：樹脂〕、〔SP値：良溶媒〕及び〔SP値：貧溶媒〕として、〔SP値：樹脂〕と〔SP値：良溶媒〕の差が好ましくは7以下、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは3以下の範囲であり、かつ、〔SP値：樹脂〕と〔SP値：貧溶媒〕の差が好ましくは7以上、さらに好ましくは8以上、特に好ましくは9以上であり、〔SP：良溶媒〕と〔SP：貧溶媒〕の差が好ましくは3以上、さらに好ましくは5以上、さらに好ましくは7以上とすることにより、得られる光学用フィルムに光拡散機能を付与することができる。

【0069】なお、貧溶媒の混合溶媒中にしめる割合は、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。また、貧溶媒の沸点と良溶媒の沸点の差は好ましくは1℃以上、さらに好ましくは5℃以上、特に好ましくは10℃以上、最も好ましくは20℃以上であり、特に貧溶媒の沸点が良溶媒の沸点より高いことが好ましい。熱可塑性ノルボルネン系樹脂

を溶媒で溶解する場合の温度は、室温でも高温でもよい。十分に攪拌することにより均一な溶液が得られる。なお、必要に応じて着色する場合には、溶液に染料、顔料等の着色剤を適宜添加することもできる。また、光学用フィルムの表面平滑性を向上させるためにレベリング剤を添加してもよい。一般的なレベリング剤であれば何れも使用できるが、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤などが使用できる。

【0070】本発明の光学用フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン製ベルトなどの基材の上に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、ディッピングなどの手段を用いて、樹脂溶液を基材に塗布し、その後溶剤を乾燥・除去して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、塗布の繰り返しにより厚みや表面平滑性等を制御してもよい。

【0071】また、基材としてポリエステルフィルムを使用する場合には、表面処理されたフィルムを使用してもよい。表面処理の方法としては、一般的に行われている親水化処理方法、例えばアクリル系樹脂やスルホン酸塩基含有樹脂をコーティングやラミネートにより積層する方法、あるいは、コロナ放電処理等によりフィルム表面の親水性を向上させる方法等が挙げられる。

【0072】また、上記溶液を塗布する基材、例えば金属ドラム、スチールベルト、ポリエステルフィルム等の表面にサンドマット処理やエンボス処理を施したものを使用すると、フィルムの表面に上記処理による凹凸が転写して、本発明の光拡散機能を有する光学用フィルムを製造することができる。上記のようにして光拡散機能を付与する場合は、低波長から高波長までの光の透過率を安定して維持する特性から、一定の大きさで凹凸を形成することが好ましい。この時の凹凸の形状については、凹凸を形成する手法に左右されるために特に制約は無いが、通常は表面粗さ（中心線平均粗さ：Ra）が0.001～100μm、好ましくは0.005～10μm、さらに好ましくは0.01～1μm、特に好ましくは0.05～1μmである。Raの値が0.001μm未満あるいは100μmを超えると、良好な光拡散機能が期待できにくい。なお、フレネルレンズのようなレンズ機能を付与する場合は、Raの値が100μmを超えることがあってもよい。さらに、本発明の樹脂の溶液に該樹脂と非相溶の樹脂やフィラーを添加し均一化したものをキャストする方法でも、本発明の光拡散機能を有する光学用フィルムを製造することができる。

【0073】具体的には、上記非相溶の樹脂を添加する場合には、本発明の樹脂との屈折率差が通常は0.0001以上、好ましくは0.0001以上、さらに好ましくは0.001以上、特に好ましくは0.01以上の樹脂を選択して使用し、また、溶液に混合した後にキャストして乾燥した後に得られるフィルム中の前記相溶性を有しない樹脂の数平均の粒子径範囲が通常は0.01～1000μm、好ましくは0.05～500μm、さらに好ましくは0.1～100μm、特に好ましくは0.5～50μmの範囲にすることで、低波長から高波長における光拡散効果を発揮することができる。上記屈折率差が0.00001未満であったり、また、上記粒子径が0.01μm未満であると良好な光拡散機能を付与するのが困難であり、一方、上記粒子径が1000μmを超えた場合には光線透過率が著しく低下したり、フィルムの厚み精度や表面性に悪影響を及ぼすことがあるために好ましくない。

【0074】また、上記非相溶の樹脂の添加量は、要求される光拡散の性能により変化するが、本発明の樹脂100重量部に対し、通常は0.001～100重量部、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは1～25重量部である。添加量が0.001重量部未満であると、良好な光拡散機能が期待できにくい。また、添加量が100重量部以上になると光線透過率が著しく低下するために好ましくない。

【0075】一方、フィラーとしては市販の無機フィラーや熱硬化性樹脂の硬化物を微細化した有機フィラー等を任意に使用することもできる。また、その粒子径及び添加量は、上記非相溶の樹脂を添加する場合と同様である。上記本発明の樹脂と非相溶の樹脂としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリスチレン、ポリビニルベンゼン、ポリアミドあるいはポリイミドなどを挙げることができる。また、上記フィラーとしては、例えば、金、銀等の金属、SiO₂、TiO₂、ZnO₂、Al₂O₃等の金属酸化物、ガラス、石英などの粒子を挙げることができる。

【0076】上記溶剤キャスト法の乾燥（溶剤除去）工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法等で実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。また、光学用フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%以上であると、実際に該光学用フィルムを使用したときに経時による寸法変化が大きくなり好ましくない。

また、残留溶媒によりTgが低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。

【0077】なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を通常は10～0.1重量%、好ましくは5～0.1重量%、さらに好ましくは1～0.1重量%にすることがある。溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

【0078】本発明の光学用フィルムの厚さは、通常は0.1～3,000 μm 、好ましくは0.1～1,000 μm 、さらに好ましくは1～500 μm 、最も好ましくは5～300 μm である。0.1 μm 未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、3,000 μm 以上の場合、ロール状に巻き取ることが困難になる。本発明の光学用フィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができる。

【0079】—第3の発明等—

<透過光に位相差を与える光学用フィルム>本発明は透過光に位相差を与える光学用フィルム（以下、「位相差フィルム」という。）を提供する。当該位相差フィルムでは、材料の熱可塑性ノルボルネン系樹脂の高分子鎖が一定の方向に配向しているため、透過光に位相差を与えることができる。当該位相差フィルムは、本第1の発明の光学用フィルムに延伸等の加工を施すことにより高分子鎖を規則的に配向させることで得ることができる。ここで、規則的な配向とは、通常の高分子（ポリマー）を後述する溶融押し出し法やキャスト法等によりフィルム状に成形した場合には、工程中で発生するフィルムの歪みの大小にもよるが分子鎖は特定方向を向かずランダムな状態であるのに対し、本位相差フィルムは全体として分子鎖がフィルム平面の一軸方向、又は二軸方向、さらに厚み方向に規則的に配向していることを意味する。配向の規則性の程度はさまざまである。

【0080】本発明の位相差フィルムを製造するための延伸加工方法として、具体的には、公知の一軸延伸法又は二軸延伸法を挙げることができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、円周の異なる二組のロールを利用する縦一軸延伸法等あるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法等を用いることができる。一軸延伸法の場合、延伸速度は通常は1～5,000%/分であり、好ましくは50～1,000%/分であり、さらに

好ましくは100～1,000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。この時、延伸後のフィルムの屈折率楕円体の形状を制御するための2つの延伸軸の交わり角度は、所望の特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は120～60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく、通常は1～5,000%/分であり、好ましくは50～1,000%/分であり、さらに好ましくは100～1,000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

【0081】延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の樹脂のガラス転移温度Tgを基準として、通常はTg $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくはTg $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくはTg -5°C ～Tg $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲である。前記範囲内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、また、屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

【0082】延伸倍率は、所望の特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01～10倍、好ましくは1.03～5倍、さらに好ましくは1.03～3倍である。延伸倍率が10倍以上であると、位相差の制御が困難になる場合がある。延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、Tg -20°C ～Tgの温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒～60分間、さらに好ましくは1分～60分間保持してヒートセットすることが好ましい。これにより、透過光の位相差の経時変化が少なく安定した位相差フィルムが得られる。

【0083】延伸加工を施さない場合の本発明の光学用フィルムの加熱による寸法収縮率は、100 $^{\circ}\text{C}$ における加熱を500時間行った場合に、通常5%以下、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。また、本発明の位相差フィルムの加熱による寸法収縮率は、100 $^{\circ}\text{C}$ における加熱を500時間行った場合に、通常10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。寸法収縮率を上記範囲内にするために、本発明の樹脂の原料である特定単量体の選択やその他の共重合性単量体の選択に加え、キャスト方法や延伸方法の条件を調整することも有力な手段である。

【0084】上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向し透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延伸倍率、延伸温度あるいはフィルムの厚さ等により制御することができる。例えば、延伸前のフィルムの厚さが同じである場合、延伸倍率が大きいフィルムほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望

の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得ることができる。一方、延伸倍率が同じである場合、延伸前のフィルムの厚さが厚いほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸前のフィルムの厚さを変更することによって所望の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得ることができる。また、上記延伸加工温度範囲においては、延伸温度が低いほど透過光の位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸温度を変更することによって所望の位相差を透過光に与える位相差フィルムを得ることができる。

【0085】上記のように延伸して得た位相差フィルムが透過光に与える位相差の値は、その用途により決定されるものであり特に限定はされないが、液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子あるいはレーザー光学系の波長板に使用する場合は、通常は1～10, 000 nm、好ましくは10～2, 000 nm、さらに好ましくは15～1, 000 nmである。また、位相差フィルムを透過した光の位相差は均一性が高いことが好ましく、波長550 nmにおける位相差のパラツキは通常は平均値に対して±20%以下であり、好ましくは±10%以下、さらに好ましくは±5%以下である。位相差のパラツキが±20%を超えると、液晶表示素子等に用いた場合、色ムラ等が発生してディスプレイとしての性能が悪化することがある。

【0086】さらに、波長550 nmの透過光の位相差 $Re(550)$ と波長400 nmの透過光の位相差 $Re(400)$ との比: $Re(400)/Re(550)$ が1.5～1.0の範囲にあり、かつ前記位相差 $Re(550)$ と波長800 nmの透過光の位相差 $Re(800)$ の比: $Re(800)/Re(550)$ が1.0～0.5の範囲にあると、液晶表示素子用の位相差板として使用する際、液晶層を通過した光の位相差を光学的に補償することが可能となり、画像の鮮明さ確保や色調の微調整などに有用である。

【0087】加えて、光学フィルムの面内にある屈折率が最大となる方向をx軸とし、前記面内にありx軸と直交する方向をy軸とし、その面に垂直な厚さの方向をz軸としたときの屈折率楕円体において、それぞれの屈折率を N_x 、 N_y 及び N_z で表したとき、 $(N_x + N_y)/2 - N_z$ により表される屈折率の異方性の程度が、±0.1以内、より好ましくは±0.01以内、さらに好ましくは±0.005以内、特に好ましくは±0.001以内であると、例えば、該光学用フィルムをSTN液晶表示素子の部材として使用する場合は、視野角依存性が小さくなり好ましい。

【0088】本発明の位相差フィルムは単独で、あるいは2枚以上積層し、又は透明基板等に貼り合わせて位相差板として用いることができる。また、上記位相差板を他のフィルム、シート、基板に積層して使用することができる。積層する場合には、粘着剤や接着剤を用いるこ

とができる。これらの粘着剤、接着剤としては、透明性に優れたものが好ましく、具体例としては天然ゴム、合成ゴム、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、ポリビニルエーテル、アクリル系、変性ポリオレフィン系樹脂等の粘着剤や、水酸基、アミノ基等の官能基を有する前記樹脂等にイソシアナト基含有化合物などの硬化剤を添加した硬化型粘着剤、ポリウレタン系のドライラミネート用接着剤、合成ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤などが挙げられる。また、上記の位相差フィルム及び位相差板は、他のフィルムシート、基板などとの積層の作業性を向上させるために、あらかじめ、粘着剤層又は、接着剤層を積層することができる。積層する場合には、粘着剤や接着剤としては前述のような粘着剤あるいは接着剤を用いることができる。

【0089】＜透明導電層を有する光学用フィルム＞本発明の光学用フィルムには、その少なくとも片面に透明導電層を積層することができる。透明導電層を形成するための材料としては、 Sn 、 In 、 Ti 、 Pb 、 Au 、 Pt 、 Ag 等の金属、又はそれらの酸化物が一般的に使用され、金属単体を基板上に形成するか、また、必要に応じてその後酸化してもよい。当初から酸化物層として付着形成させる方法もあるが、最初は金属単体又は低級酸化物の形態で被膜を形成し、しかるのち、加熱酸化、陽極酸化あるいは液相酸化等の酸化処理を施して透明化することもできる。これらの透明導電層は、他の透明導電層を有するシート、フィルムなどを接着したり、プラズマ重合法、スパッタリング法、真空蒸着法、メッキ、イオンプレーティング法、スプレー法、電解析出法などによって本発明の光学用フィルム上に直接形成される。これらの透明導電膜の厚さは、所望する特性により決定され特に限定はされないが、通常は10～10,000オングストローム、好ましくは50～5,000オングストロームである。

【0090】本発明の光学用フィルムに直接透明導電層を形成する場合、当該フィルムと透明導電層との間に必要に応じて接着層及びアンカーコート層を形成してもよい。この接着層としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリブタジエン、フェノール樹脂、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱樹脂を例示することができる。またアンカーコート層としては、エポキシジアクリレート、ウレタンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート等のいわゆるアクリルプレポリマーなどを成分として含むものが用いられる。硬化の方法は公知の手法を用いることができ、例えばUV硬化や熱硬化などが用いられる。

【0091】本発明の透明導電層を有する光学用フィルムは、偏光フィルムと組み合わせ、積層体とすることができる。本発明の透明導電層を有する光学用フィルムと偏光フィルムの組み合わせ方法は特に限定されず、偏光膜の両面に保護フィルムが積層されてなる偏光フィル

ムの少なくとも片面に、本発明の透明導電層を有する光学用フィルムを、その透明導電性層形成面と反対側面上に適当な接着剤あるいは粘着剤を介して積層してもよいし、偏光膜の保護フィルムの代わりに、本発明の透明導電層を有する光学用フィルムを使用し、その透明導電性層形成面と反対側面上に適当な接着剤あるいは粘着剤を介して偏光膜に積層してもよい。もちろん、透明導電層を有さない本発明の光学用フィルムを偏光フィルムの保護フィルムとして用いることも可能である。係る場合、本発明の位相差フィルムを保護フィルムとして用いると、保護フィルムが位相差板としての機能を有するため、偏光フィルムにあらためて位相差板を貼合する必要がなくなる利点がある。

【0092】また、本発明の透明導電層を有する光学用フィルムには、必要に応じて酸素や水蒸気の透過を小さくする目的のために、ポリビニリデンクロリド、ポリビニルアルコール等のガスバリア性材料を、少なくともフィルムの一側の面に積層することもできる。さらにフィルムの耐傷性及び耐熱性を向上させる目的で、ガスバリア層の上にハードコート層が積層されていてもよい。ハードコート剤としては、有機シリコン系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの有機ハードコート材料、又は二酸化ケイ素などの無機系ハードコート材料を用いることができる。このうち、有機シリコン系樹脂、アクリル樹脂などのハードコート材料が好ましい。有機シリコン系樹脂の中には、各種官能基を持ったものが使用されるが、エポキシ基を持ったものが好ましい。

【0093】＜反射防止層を有する光学用フィルム＞本発明の光学用フィルムには、少なくともその片面に反射防止層を積層することができる。反射防止層の形成方法としては、例えば、一般的に使用される、例えばシリコン、チタン、タンタル、ジルコニウム等の金属酸化物などよりなる無機系、例えばフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンの（共）重合体や含フッ素（メタ）アクリレート（共）重合体等の含フッ素化合物などよりなる有機系の反射防止膜を0.01～10μm程度の厚みで、スパッタ、蒸着、コーティング、ディッピングなどの方法によりつけることができる。反射防止層の厚みは、通常は0.01～50μm、好ましくは0.1～30μm、さらに好ましくは0.5～20μmである。0.01μm未満であると反射防止効果が発揮できず、50μmを超えると塗膜の厚みにムラが生じやすくなり外観などが悪化し好ましくない。

【0094】また、本発明の反射防止層を有する光学用フィルムには、公知のハードコート層や防汚層が積層されていてもよい。また、上記の透明導電層が積層されていてもよい。さらに、透過光に位相差を与える機能有していてもよく、光拡散機能を有していてもよい。上記の

ように複数の機能を有することにより、本発明の反射防止層を有する光学用フィルムは、例えば液晶表示素子に用いた場合、反射防止フィルムが位相差板、光拡散フィルム、偏光板保護フィルムあるいは電極基板（透明導電層）の幾つかを兼用することとなり、従来よりもその部品点数を低減することが可能となる。

【0095】＜用途＞本発明の光学用フィルムは、例えば、携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル（登録商標）、ナビゲーション、車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイなどの各種液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子あるいはタッチパネルなどに用いることができる。また、CD、CD-R、MD、MO、DVD等の光ディスクの記録・再生装置に使用される波長板としても有用である。

【0096】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り「重量部」及び「重量%」を意味する。各種測定方法を以下に示す。

〔ガラス転移温度（T_g）〕セイコーインスツルメンツ社製、示差走査熱量計（DSC）を用いて、窒素雰囲気、昇温速度：20℃/分の条件で測定した。

〔飽和吸水率〕ASTM D570に準拠し、23℃の水中に1週間サンプルを浸漬し、浸漬前後の重量変化を測定して求めた。

〔全光線透過率、ヘイズ〕スガ試験機社製ヘイズメーター：HGM-2DP型を使用して測定した。

〔透過光の位相差〕王子計測機器社製KOBRA-21ADH、ならびにKOBRA-CCDを用いて透過光の位相差測定を行った。なお、測定は、1つの試料につき場所を変えて10回実施し、その平均値を該試料の位相差とした。また、下記式により位相差のバラツキを求めた。

$$Re(m)/Re(A) \times 100$$

Re(m)：最大値若しくは最小値と平均値の差の絶対値。絶対値の大きい方をバラツキの計算に使用。

Re(A)：平均値

【0097】＜合成例1＞8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕-3-ドデセン（特定単量体D）200部と、5-（4-ビフェニルカルボニルオキシメチル）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン（特定単量体A）50部と、1-ヘキセン（分子量調節剤）18部と、トルエン750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム（1.5モル/1）のトルエン溶液0.62部と、t-ブタノール及びメタノ

ールで変性した六塩化タングステン（ t -ブタノール：メタノール：タングステン＝0.35モル：0.3モル：1モル）のトルエン溶液（濃度0.05モル/l）3.7部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環重合体について、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度（ η_{inh} ）は0.66dl/gであった。

【0098】このようにして得られた開環重合体溶液 10
4,000部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $RuHCl(CO)[P(C_6H_5)_3]$ 、0.48部を添加し、水素ガス圧100kg/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液（水素添加重合体溶液）を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体を得た。

【0099】このようにして得られた水素添加重合体 20
（以下、「樹脂（a-1）」という。）について400MHz、¹H-NMRを用いてオレフィン性不飽和結合の水素添加率を測定したところ99.9%であり、一方、芳香環は実質的に水素添加されていなかった。また、当該樹脂（a-1）についてDSC法によりガラス転移温度（ T_g ）を測定したところ160℃であった。また、当該樹脂（a-1）について、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）は47,000、重量平均分子量（ M_w ）は187,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は3.98であった。また、当該樹脂（a-1）について、23℃における飽和吸水率を測定したところ0.3%であった。また、SP値を測定したところ、19（MPa^{1/2}）であった。また、当該樹脂（a-1）について、30℃のクロロホルム中で固有粘度（ η_{inh} ）を測定したところ0.68dl/gであった。

【0100】＜合成例2＞単量体として、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン（特定単量体D）175 40
部と、1,4-メタノー-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン（別称：1H,4H,4aH,9aH-1,4-メタノフルオレン）（特定単量体B）75部を用いた以外は合成例1と同様にして水素添加された樹脂（b-1）を得た。400MHz、¹H-NMRで測定した樹脂（b-1）のオレフィン性不飽和結合の水素添加率は99.9%であり、芳香環は実質的に水素添加されていなかった。該樹脂の T_g は155℃で、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ） 50

を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）は32,000、重量平均分子量（ M_w ）は120,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は3.75であった。また、当該樹脂（b-1）について、23℃における飽和吸水率を測定したところ、0.2%であった。また、固有粘度（ η_{inh} ）を測定したところ、0.61dl/gであった。

【0101】＜合成例3＞単量体として、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン（特定単量体D）200部と、1,2-（2H,3H-[1,3]エピシクロペンタ）-1,2-ジヒドロアセナフチレン（特定単量体C）50部を用いた以外は合成例1と同様にして水素添加された樹脂（c-1）を得た。400MHz、¹H-NMRで測定した樹脂（c-1）のオレフィン性不飽和結合の水素添加率は99.9%であり、芳香環は実質的に水素添加されていなかった。該樹脂の T_g は175℃で、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）は42,000、重量平均分子量（ M_w ）は180,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は4.29であった。

【0102】＜比較合成例1＞単量体として、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン（特定単量体D）のみ250部を用いた以外は合成例1と同様にして水素添加された樹脂（d-1）を得た。400MHz、¹H-NMRで測定した樹脂（d-1）のオレフィン性不飽和結合の水素添加率は99.9%であった。該樹脂の T_g は170℃で、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定したところ、数平均分子量（ M_n ）は38,000、重量平均分子量（ M_w ）は122,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は3.21であった。

【0103】〔実施例1〕上記樹脂（a-1）をトルエンに30%濃度（室温での溶液粘度は、30,000mPa·s）になるように溶解し、井上金属工業製INVE Xラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化（易接着性化）表面処理した厚さ100μmのPETフィルム（東レ（株）製、ルミラーU94）に、乾燥後のフィルム厚みが100μmになるように塗布し、これを50℃で一次乾燥の後、90℃で二次乾燥を行った。PETフィルムより剥がした樹脂フィルムを（a-2）とした。得られたフィルムの残留溶媒量は、0.5%であった。

【0104】このフィルム（a-2）の光弾性係数（ C_p ）及び応力光学係数（ C_R ）を、公知の方法（Polymer Journal, Vol.27, No.9, P.943~950(1995)）により求めた。すなわち、光弾性係数（ C_p ）は短冊状のフィルムサンプルに室温（25℃）で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力と

から計算した。応力光学係数 (C_R) については、フィルム状サンプルを用いて T_g 以上に数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後に発生した位相差を測定し、加えた応力とから計算した。結果は、 $C_P = 5 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, $C_R = 2,900 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であった。

【0105】このフィルムをテンター内で、 $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 165°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で 1.08 倍に延伸した後、 140°C の雰囲気下で約2分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550nm において透過光に 140nm の位相差を与える $94\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (a-3) が得られた。また、延伸倍率を 1.28 倍にした他は上記同様にして、波長 550nm において透過光に 280nm の位相差を与える $90\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (a-4) が得られた。こうして得た位相差フィルム (a-3) 及び (a-4) について、全光線透過率、ヘイズ、透過光の位相差のパラツキを測定した。結果を表1に示した。また、(a-3) と (a-4) それぞれの光軸が 62 度で交差するように貼り合わせた積層層について、透過光の位相差の波長依存性を図1に示した。

【0106】〔実施例2〕樹脂 (b-1) をトルエンに 30% 濃度 (室温での溶液粘度は、 $29,000\text{mPa}\cdot\text{s}$) になるように溶解し、実施例1と同様にして残留溶媒量が 0.5% の $100\mu\text{m}$ 厚みの樹脂フィルム (b-2) を得た。このフィルム (b-2) の光弾性係数 (C_P) 及び応力光学係数 (C_R) を実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ $C_P = 10 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, $C_R = 2,400 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であった。また、上記フィルム (b-2) を実施例1と同様に、テンター内で $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 160°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で 1.30 倍に延伸した後、 135°C の雰囲気下で約2分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550nm において透過光に 270nm の位相差を与える $90\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (b-3) が得られた。こうして得た位相差フィルム (b-3) について、全光線透過率、ヘイズ、透過光の位相差のパラツキを測定した。結果を表1に示した。

【0107】〔実施例3〕樹脂 (c-1) をトルエンに 30% 濃度 (室温での溶液粘度は $40,000\text{mPa}\cdot\text{s}$) になるように溶解し、実施例1と同様にして残留溶媒量が 0.6% の $100\mu\text{m}$ 厚みの樹脂フィルム (c-2) を得た。このフィルム (c-2) の光弾性係数 (C_P) 及び応力光学係数 (C_R) を実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ $C_P = 15 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, $C_R = 2,500 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であった。また、上記フィルム (c-2) を実施例1と

同様に、テンター内で $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 180°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で 1.31 倍に延伸した後、 155°C の雰囲気下で約2分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550nm において透過光に 280nm の位相差を与える $90\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (c-3) が得られた。こうして得た位相差フィルム (c-3) について、全光線透過率、ヘイズ、透過光の位相差のパラツキを測定した。結果を表1に示した。

【0108】〔比較例1〕樹脂 (d-1) をトルエンに 30% 濃度 (室温での溶液粘度は、 $31,000\text{mPa}\cdot\text{s}$) になるように溶解し、実施例1と同様にして残留溶媒量が 0.5% の $100\mu\text{m}$ 厚みの樹脂フィルム (d-2) を得た。このフィルム (d-2) の光弾性係数 (C_P) 及び応力光学係数 (C_R) を実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ $C_P = 4 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, $C_R = 1,440 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であった。上記フィルム (d-2) を実施例1と同様に、テンター内で $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 175°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で 1.30 倍に延伸した後、 150°C の雰囲気下で約2分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550nm において透過光に 97nm の位相差を与える $90\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (d-3) が得られた。また、延伸倍率を 1.70 倍にした他は上記同様にして延伸したところ、波長 550nm において透過光に 184nm の位相差を与える $85\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (d-4) が得られた。こうして得た位相差フィルム (d-3) 及び (d-4) について、全光線透過率、ヘイズ、透過光の位相差のパラツキを測定した。結果を表1に示した。

【0109】〔比較例2〕市販のビスフェノールA型のポリカーボネート樹脂 (帝人株式会社製 品番: C-1400) を用いて実施例1と同様にして残留溶媒量が 0.5% の $100\mu\text{m}$ 厚みの樹脂フィルム (e-1) を得た。このフィルム (e-1) の光弾性係数 (C_P) 及び応力光学係数 (C_R) を実施例1と同様にして測定したところ、それぞれ $C_P = 150 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$, $C_R = 4,700 (\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$ であった。上記フィルム (e-1) を実施例1と同様に、テンター内で $T_g + 5^\circ\text{C}$ である 150°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で 1.30 倍に延伸した後、 125°C の雰囲気下で約2分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長 550nm において透過光に 520nm の位相差を与える $90\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (e-2) が得られた。また、延伸倍率を 1.05 倍にした他は上記同様にして延伸したところ、波長 550nm において透過光に 280nm の位相差を与える $95\mu\text{m}$ 厚みの位相差フィルム (e-3) が得られた。こうして得た位相差フィルム

(e-2) 及び (e-3) について、全光線透過率、ヘイズ、透過光の位相差のパラツキを測定した。結果を表 1 に示した。

* 【0110】

【表 1】

*

	実施例 1		実施例 2	実施例 3
位相差フィルムの種類	a-3	a-4	b-3	c-3
延伸倍率	1.08	1.28	1.30	1.31
全光線透過率 (%)	93	93	93	93
ヘイズ (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
位相差 (nm)	140	280	270	280
位相差のパラツキ (%)	1以下	1以下	1以下	1以下
	比較例 1		比較例 2	
位相差フィルムの種類	d-3	d-4	e-2	e-3
延伸倍率	1.30	1.70	1.30	1.05
全光線透過率 (%)	93	93	90	90
ヘイズ (%)	0.1	0.1	0.2	0.2
位相差 (nm)	97	184	520	280
位相差のパラツキ (%)	1以下	1以下	5	8

【0111】 [実施例 4、比較例 3] 実施例 1～3 及び比較例 2 で得られた位相差フィルム (a-4)、(b-3)、(c-3) 及び (e-3) を、10cm 角に切り出し、対向する 2 辺に 1cm×10cm のアルミ板を各 1 枚、シアノアクリレート系接着剤 (アロンアルファ「ハイスピード EX」、コニシ (株) 製) を使用して貼り付けた (接着面: 0.5cm×10cm) 試料を製造した。次いで、アルミ板を介して試料を宙吊りにし、ま※

※た、もう一方のアルミ板を介して 100g の荷重を加え、それぞれの位相差フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度-50℃の温度雰囲気中に 24 時間静置した。その後、試料を取り出し室温まで冷却し、550nm における透過光の位相差を測定した。結果を表 2 に示した。

【0112】

【表 2】

位相差フィルムの種類	a-4	b-3	c-3	e-3
位相差の初期値 (nm)	280	270	280	280
静置後の位相差値 (nm)	280	270	280	380

【0113】 上記実施例 1～3 と比較例 1 との対比から明らかなように、本発明の必須構造単位を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含む光学用フィルムは、必須構造単位を有さない熱可塑性ノルボルネン系樹脂を含む光学用フィルムと比べて、同じ延伸倍率でも透過光に与える位相差が大きく、所望の位相差フィルムを得るための加工が容易である。また、本発明の必須構造単位を有していても位相差のパラツキは非常に小さく、従来から認められている熱可塑性ノルボルネン系樹脂のフィルムの特徴を維持している。

【0114】 さらに、上記実施例 1～3 と比較例 2 との対比から明らかなように、光弾性係数 (C_p) 及び応力光学係数 (C_R) が本発明の範囲から外れているポリカーボネート樹脂からなる位相差フィルムの場合、透過光の位相差の均一性に問題がある。また、表 2 から明らかなように、光弾性係数 (C_p) 及び応力光学係数 (C_R) が本発明の範囲から外れているポリカーボネート樹脂からなる位相差フィルムの場合、透過光に位相差を与える機能が置かれる環境等により変化しやすく、位相差の安定化が図れないとの問題がある。

【0115】[実施例5]フィルム(a-3)、(b-3)及び(c-3)のそれぞれに、サンドマツト処理を行い、ヘイズ55%、全光線透過率93%の光拡散機能を有する光学用フィルム(a-5)、(b-6)及び(c-6)を得た。また、温度80℃、湿度90%の高温高湿室にて500時間放置した後であっても、何れもヘイズや全光線透過率に変化は認められなかった。

【0116】[実施例6]フィルム(a-3)、(b-3)及び(c-3)のそれぞれの片面に、酸化インジウム/酸化スズ(重量比95:5)からなるターゲットを用いて透明導電膜をスパッタリング法により形成させ、透明導電フィルム(a-6)、(b-7)及び(c-7)を得た。この透明導電フィルムについてフィルムの透明性及び外観(傷の有無、フィルムのそり具合)を目視でそれぞれ観察した。また、80℃、90%相対湿度の条件下で500時間耐久試験を行い、その外観変化(耐湿性)をそれぞれ目視観察した。結果は、上記透明導電フィルムのいずれもが全光線透過率が85%を超えており透明性が良好であり、また、フィルム外観においても傷やそり、うねりが無く外観が良好であった。

【0117】[実施例7]フィルム(a-3)、(b-3)及び(c-3)のそれぞれの片面にJSR(株)製オプスターJN7212を乾燥膜厚0.1μmになるようにコートし、反射防止層を形成したフィルム(a-7)、(b-8)及び(c-8)を得た。本フィルムはいずれも反射率が1%以下と良好な反射防止特性を示した。

【0118】[実施例8]厚さ50μmのポリビニルアルコールフィルムをヨウ素5g、ヨウ化カリウム250g、ほう酸10g、水1000gからなる40℃の浴に浸漬しながら約5分間で4倍まで一軸延伸して得た偏光膜の表面に、n-ブチルアクリレート90重量%、エチルアクリレート7重量%、アクリル酸3重量%からなるアクリル系樹脂100部とトリレンジイソシアナート *

(3モル)のトリメチロールプロパン(1モル)付加物の75重量%酢酸エチル溶液2部からなる架橋剤を混合して得られた粘着剤を用いて、フィルム(a-2)、(b-2)又は(c-2)を両面に積層して偏光板(a-8)、(b-9)及び(c-9)を得た。該偏光板を80℃、90%相対湿度の条件下で500時間耐久試験を行い、その外観変化を目視で観察したところ、いずれも白化や膨れ等の外観異常は認められず、また、偏光度についても、初期値に対して95%以上の偏光度を保持しており良好な耐久性を有していることが分かった。

【0119】[実施例9]PETフィルムとして表面凹凸の付いたマツト処理済みのPETフィルムを用いた他は、実施例1と同様にして、フィルム(a-9)を得た。該フィルムは、ヘイズが10%、全光線透過率が93%であった。また、温度80℃、湿度90%の高温高湿室にて500時間放置した後であっても、ヘイズや全光線透過率に変化は認められなかった。

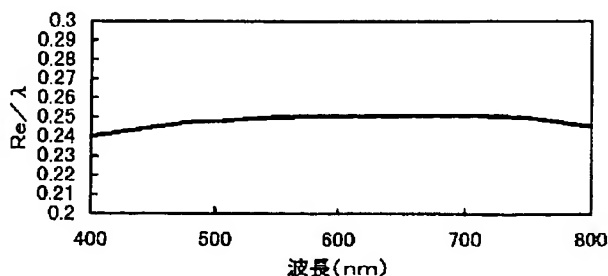
【0120】

【発明の効果】本発明の光学用フィルムは、従来の熱可塑性ノルボルネン系樹脂系フィルムの特長である高透明性、低位相差、そして延伸配向した場合の均一で安定した位相差等光学特性、並びに耐熱性、他材料との密着性や接着性等が良好で吸水変形が小さい上に、従来の熱可塑性ノルボルネン系樹脂系フィルムでは得られなかった高い靱性を有し、製造に際して透過光の位相差を制御することができる。したがって、この光学用フィルムは位相差フィルムとして、また光拡散機能、透明導電性、反射防止機能等の機能を有する光学用フィルムとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた位相差フィルム(a-3)と(a-4)とを積層した位相差板の透過光に与える位相差の波長依存性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
G 0 2 B	1/04	G 0 2 B	1/04
	1/10		5/02
	1/11		5/30
	5/02	B 2 9 K	45:00
	5/30	B 2 9 L	7:00
// B 2 9 K	45:00		9:00
B 2 9 L	7:00	C 0 8 L	65:00
	9:00	G 0 2 B	1/10
C 0 8 L	65:00		A
			Z

(72)発明者 坂倉 康広
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

F ターム (参考) 2H042 BA02 BA03 BA15 BA20
 2H049 BA06 BB13 BB22 BB42 BB63
 BB65 BC03
 2K009 AA02 CC03 CC14 DD02 DD03
 DD04 DD07 EE03
 4F071 AA02 AA39 AF13Y AF20Y
 AF29Y AF30 AF31Y AF35Y
 AH12 AH16 BA02 BB02 BC01
 4F100 AK02A AK02B AK02K AL05A
 AL05B AROOC AROOD AROOE
 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07
 BA10C BA10D BA10E BA13
 GB41 JB16A JB16B JG01D
 JK09 JN01D JN06E JN08
 JN18 JN30 JN30C
 4F205 AA03A AB19A AC05 AE05
 AE10 AG01 AG03 AH73 GA07
 GB01 GC06 GE22 GF03 GF24
 4J032 CA33 CA34 CA35 CA36 CA43
 CA45 CB01 CB03 CB04 CB05
 CB07 CC03 CC04 CD02 CE03
 CE18 CG02 CG08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.